

007701871

WPI Acc No: 1988-335803/\*198847\*

XRAM Acc No: C88-148623

XRPX Acc No: N88-254432

**Magnetic toner - prep'd. by suspension polymerising monomer composite  
contg. polymerisable monomer and magnetic member treated with silane  
coupling agent**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 63250660	A	19881018	JP 8784866	A	19870408	198847 B

Priority Applications (No Type Date): JP 8784866 A 19870408

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 63250660	A		16		

Abstract (Basic): JP 63250660 A

Prepn. of magnetic toner comprises suspension polymerisation of monomer composite having at least polymerisable monomer and magnetic member. The magnetic member has 0.05-1.5 wt.% of silicon to iron-element, and is treated with silane coupling agent. Pref. the agent is gamma-chloropropyltrimethoxy-, gamma-mercaptopropyl, trimethoxy, methyltri(m)ethoxy, vinyl triacetoxy, or vinyl trimethoxy silane, etc. 0.1-10% (0.5-5% pref.) of the agent is used to 100% of magnetic member. The magnetic member is ferromagnetic element, alloy or cpd. having ferromagnetic element, partic. the ferromagnetic element, having specific amt. of silicon pref. e.g. iron such as magnetite, ferrite, etc. alloy or cpd. e.g. cobalt, nickel, manganese, etc.

USE/ADVANTAGE - Magnetic toner with improved dispersing property of magnetic member, and developing property, can be obtd.

0/0

Title Terms: MAGNETIC; TONER; PREPARATION; SUSPENSION; POLYMERISE; MONOMER; COMPOSITE; CONTAIN; POLYMERISE; MONOMER; MAGNETIC; MEMBER; TREAT; SILANE; COUPLE; AGENT

Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Additional): G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A10-B05; A12-L05C2; G06-G05

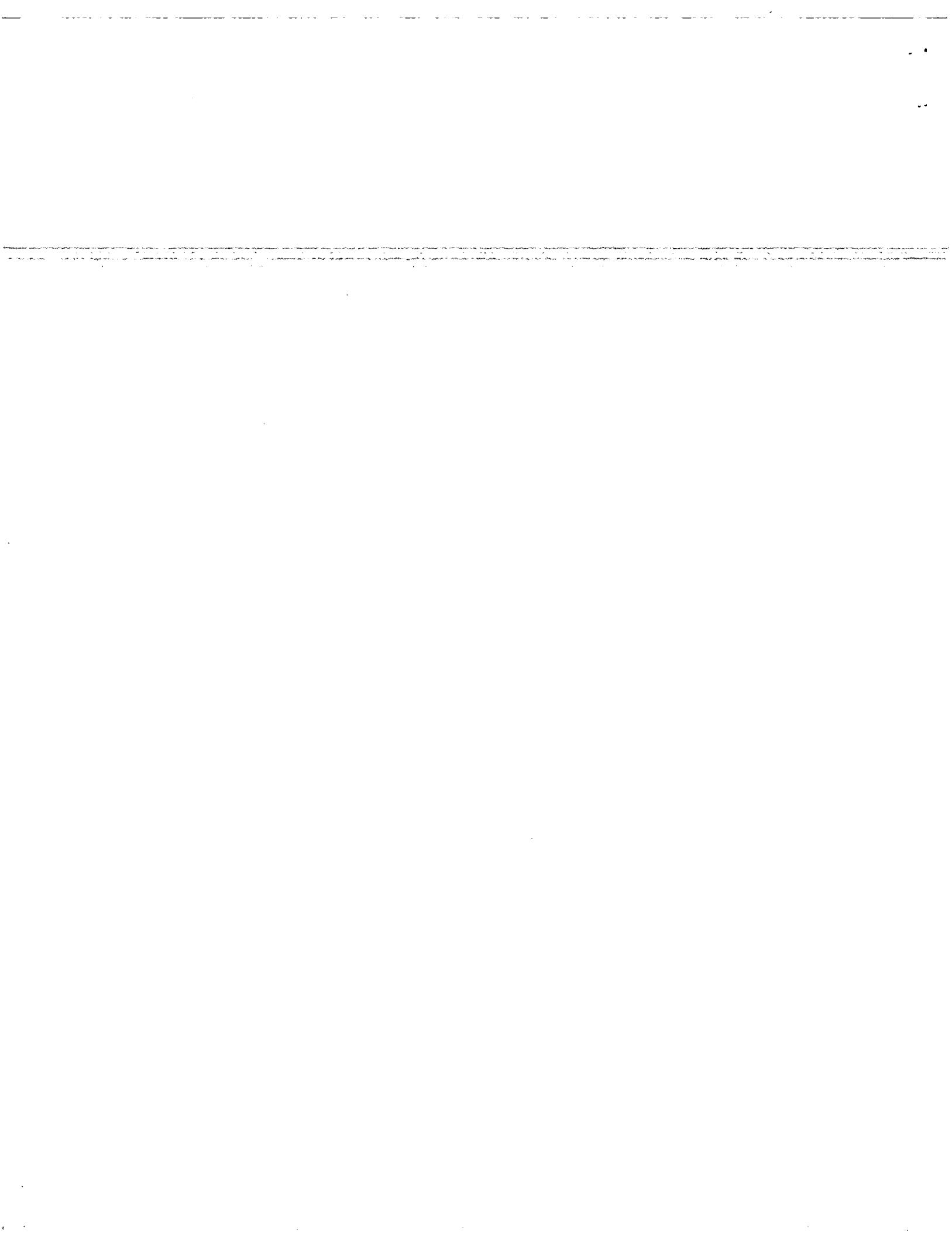
Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0008 0205 0206 0211 0231 2307 2432 2439 2440 3252 2728  
2729 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 031 04- 229 303 42- 431 438 445 47& 477 54& 546 597 600 658 659  
725

Derwent Registry Numbers: 5093-U; 5254-U; 5255-U; 5399-U; 5402-U



## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-250660

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

G 03 G 9/08

識別記号

302

庁内登録番号

7265-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)10月18日

検索請求 未請求 発明の概 1 (全16頁)

⑮ 発明の名称 磁性トナー

⑯ 特願 昭62-84866

⑰ 出願 昭62(1987)4月8日

⑱ 発明者 兵主 審彦 京都府大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑲ 発明者 池田 武志 京都府大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑳ 発明者 篠裕美 京都府大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ㉑ 出願人 キヤノン株式会社 京都府大田区下丸子3丁目30番2号  
 ㉒ 代理人 弁理士 猪瀬 章雄 外2名

## 明細書

## 1. 発明の名称

磁性トナー

## 2. 特許請求の範囲

少なくとも混合性導電体と、磁性体とを含む導電体複合物を冠部複合してなるトナーであって、

該複合磁性体が、成形品を色印としてケイ化アルミニウム、且フジシアンカッティング剤で処理された磁性体からなることを特徴とする磁性トナー。

## 3. 発明の詳細な説明

## 技術分野

本発明は、電子写真法、熱電記録法、熱風記録法等において用いられる磁性トナーに関する。

## 背景技術

従来、電子写真法としては、本願の特許第2,297,691号明細書、特公昭42-233910号公報(本願の特許第3,696,393号明細書)及び特公昭43-24749号公報(本願の特許第4,071,381号明細書)等に記載され

ている如く、多段の方法が知られている。

この電子写真法は、一般には、充満電気的潜伏を利用して、色々の手段により曝光部上に電気的潜伏を形成し、次いで顕影部をトナーで顕影を行なって可視化とし、各段に応じて、該各の段写真にトナー顕影を施した後、加熱、圧力等により定着し、複写物を得るのである。

該顕影部をトナーを用いて可視化する段階方法も色々知られている。例えば本願の特許第2,874,063号明細書に記載されている電気ブラシ法、同第2,818,582号明細書に記載されているカスケード顕影法、及び同第2,321,776号明細書に記載されているバクダーカタクド法、ファーブラシ顕影法、磁体顕影法等、多段の顕影法が知られている。これらの顕影法において、特にトナー及びキャリアを主体とする顕影剤を用いる電気ブラシ法、カスケード法、磁体顕影法などが広く実用化されている。これらの方法は、いずれも比較的安定に顕影部を与える扭れた方法があるが、その反面、キャリアの劣化、トナーとキャリ

が提案されている。この懸濁重合法においては、重合性モノマー、磁性体の着色剤（更に、必要に応じて重合開始剤、発泡剤、荷電制御剤、その他の添加剤）を均一に溶解又は分散せしめた単量体系（単量体組成）を、懸濁安定剤を含有する水相（すなわち通常相）中に投入し、懸持下に、重合・重合する。

この重合方法においては、粉体工場が全く含まれないため、トナーに磁性は必要ではなく、また得られたトナーの形状も球形であるために、流动性に優れるという利点がある。

しかしながら、磁性体は一般的に親水性であるために、重合性モノマー（既して親油性を示す）への均一な分散は困難であり、また、生成した重合トナー自体の粒度分布もプロードとなるため、磁性体含有量の少ないトナー粒子や、磁性体含有量の多いトナー粒子の生成が見られ、かぶりの増大、画像濃度の低下等の原因となっている。

磁性体中に分散、懸濁するに際し、例えば高速回転するターピンとステーターとを有するホモミキサー、ホモグナイザー等を使用すると、磁性体含有量の異なった液滴（単量体組成物粒子）が生成し、時には磁性体含有量の非常に少ない液滴も生成し、結果的にプロードな粒度分布を有する重合トナーしか得られなかったものと考えられる。

この様に、磁性体の含有量の異なったトナー粒子を含む磁性トナーは、各磁性トナーの摩擦荷電荷が極端に異なるため、現像剤のコーティングの均一性や現像容易性に影響を与え、追随耐久等によって、画像濃度の低下や画質の劣化をもたらしていたと推定される。

#### 発明の目的

本発明の目的は以上の如き問題点を解決した磁性トナーを提供することにある。

本発明の他の目的は、磁性体の分散性が良好で現像特性に優れた磁性トナーを提供することにある。

例えば、特開昭55-28019号公報、特開昭57-81271号公報では、チタンカップリング剤で磁性を処理する方法、開昭56-9153号公報ではシランカップリング剤で磁性体を処理する方法が開示されている。

しかしながら、これら従来の方法によれば、未だ重合トナー中の好ましい磁性体の分散性は得られていない。

本発明者らの検討によれば、本に代表される媒体中に実質的に非相溶性の重合性単量体系を分散、重合させて磁性トナー粒子を得る方法においては、該重合性単量体系中の磁性体の分散が非常に重要となる。

この点に関して、従来の懸濁重合法によりトナーを製するに際し、單にシランカップリング剤で処理した磁性体を重合性単量体中に分散させた場合、単量体組成物中における磁性体の分散が不均一であったため、重合性単量体組成物を水性分散

#### 発明の概要

本発明者は脱墨研究の結果、従来の磁性体処理法において処理磁性体の好ましい分散性が得られなかつたのは、磁性体表面の改質に実際に寄与する処理剤の割合が低かったためであることを知見し、更には、磁性体に特定量のS元素を含有させることができ、該磁性体の磁気特性を低下させることなく、かえって、シランカップリング剤との組合せにおいて、その表面改質効果を著しく高めるとともに、重合トナー中における磁性体の分散性を著しく向上させ、上記目的の達成に極めて効果的であることを見出した。

本発明の磁性トナーは、このようないくつかのものであり、より詳しくは、少なくとも重合性単量体と、磁性体とを含む単量体組成物を懸濁重合してなるトナーであつて：前記磁性体が、鉄元素を基準としてケイ素元素を0.05～1.5重量%含有し、且つシランカップリング剤で処理された磁性体からなることを指とするものである。

本発明のトナーにおいて図示した効果が達成される理由は、必ずしも明確ではないが、本発明者の知見によれば、以下のように推定される。

すなわち、既存の団性体トナー図示方法において、例えばテタンカップリング剤を用いた場合、一層にテタンカップリング剤は団性体を含む大部分の表面層体に対して良好な適応性を示し、固体の有口層体に対する分散性向上に対してかなり効果がある。しかしながら、このテタンカップリング剤の反応は可逆的であり、例えば、テタンカップリング剤が団性体表面から離れるため団性体の分散性低下が生ずる。かかる現象を防止するために、一層内には、テタンカップリング剤を少々に配合し、このような分散性の低下を防ぐことが行なわれている。しかしながら、この方法は、コストが高くなるのみならず、トナーの活性度に悪影響を与える懸念があるため、好ましくない。

一方、本性の特性から既存技術への移行が少ないと認め、団性体の表面内での均一分散性に凸凹、団性体含む層が表面内に均一で、且つ団性体の分散の良好な活性トナーが得られるものと推定される。

以下、本発明を更に詳説して示す。以下の図において、団比を表わす「印」および「X」は特に示さない限り団凸印とする。

#### 団印の具備的要領

本発明において、団性体組成物中に含むさせる団性体としては、銅元印を凸印としてケイ元印を0.05~1.5%含み、且つシタンカップリング剤でその団印が団印されていることにより、表面の少なくとも一部分が上記シタンカップリング剤に凸凹く適応生成物で団われている団性体を用いる。

本発明におけるカップリング剤と上記団性体との反応においては、前述するように、本に対する該団性体の接触内が上記反応により大きくなることから、反応していることが確認される。

一方、シタンカップリング剤は一般に不可逆性の反応を起こし、団性体と反応したシタンカップリング剤は、ステレンモノマーのような団性体中で加熱された場合も、団性体表面から離れることはない。しかしながら、このシタンカップリング剤は、適応できる団印形状の範囲がかなり狭いという欠点を有していた。

これに対して、本発明において用いる特定のケイ元印を有する団性体は、シタンカップリング剤との組合せにおいて良好な表面改質効果を発現する。これは、本発明で用いる特定の団性体表面に適応の分布密度で存在するシラノール基( $-CH_2-OH$ )が、団性体自身の團気特性を低下させることなく、しかもシタンカップリング剤の官能基と逆説的に、且つ(不可逆的に)強く反応するためと推定される。

本発明においては、このような特定の活性団性体を用いるため、団性体団性体組成物における団性体の分散が良好となり、しかも処理剤自身の團水

本発明において、シタンカップリング剤としては、公知のもの(例えば銅、シリカ、ガラスの表面改質に用いられていたもの)を特に制限なく用いることがで、例えば、

マー(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、

マークリンドキシプロピルトリメトキシシラン、

マークルカブトプロピルトリメトキシシラン、メタルトリメトキシシラン、メタルトリエトキシシラン、

マークロロプロピルメタルクメトキシシラン、

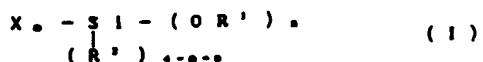
マークルカブトプロピルメタルクメトキシシラン、ステアリルトリメトキシシラン、クフェニルクエトキシシラン、

などを用いることができる。

なお、本発明者の知見によれば、水性樹脂中で分散、混合させる方法においては、団性体の処理に用いるカップリング剤の処理剤の官能基の

性質が重要であり、あまりに親水性の強い官能基を有する処理剤を用いることは、これにより処理された磁性体が液滴界面に移行し易く、該処理剤の官能基の性質に基づいて、トナーの摩擦電荷特性が変化するため、好ましくない。

このような点から、本発明において、シランカップリング剤としては、下記一般式(1)で示されるシラン化合物を用いることが好ましい。



上記一般式(1)において、Xはアルキル基(好ましくは、炭素数1~30)又はアルケニル基(好ましくは、炭素数1~30)、又はフェニル基を示すが、これらはメルカブト基、クロル基又はアシルオキシ基で置換されていてもよい。Xにおけるこれらメルカブト基等の置換基の置換位置は、炭素鎖の途中であってもよいが、末端であることが好ましい。

R'はアルキル基(好ましくは炭素数1~30)又はアセチル基を示す。このR'は、

-Si(OR')<sub>n</sub>が加水分解によりシラノール基を考えるような基であれば足りる。

R'は、メチル基、エチル基等の炭素数4以下の低級アルキル基を示す。

nは1又は2の整数、nは2又は3の整数である。3≦n+R'≤4の関係を有するものである。

これらのシラン化合物(1)は一般に知られている合成法で合成してもよく、また市販されているシランカップリング剤をそのまま用いてもよい。

本発明に好ましく用いられる上記一般式(1)で示されるシランカップリング剤(1)としては、より具体的には、例えば、

ヤーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、

ヤーメルカブトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、

ビニルトリアセトキシシラン、

ヤーメタクリロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、

ヤーメタクリロプロピルメチルクメトキシシラン、

ヤーメルカブトプロピルメチルクメトキシシラン、ステアリルトリメトキシシラン、クフェニルエトキシシラン、

等が挙げられる。

本発明において、上述したようなシランカップリング剤は、(未処理)磁性体100部に対して、好ましくは0.1~10部(より好ましくは0.5~5部)用いられる。

このカップリング剤の上記使用量が0.1部未満では、このカップリング剤使用による効果が認められず、一方該使用量が10部を超えると、磁性体との反応に参与しないカップリング剤が生じ易くなるため、好ましくない。

上述したカップリング剤は、必要に応じて、2種以上のシランカップリング剤の組合せとして用いてもよい。

以上において、本発明に用いるシランカップリング剤について説明したが、次に、このシランカップリング剤との組合せにおいて好適な分散性を有するケイ素元素含有の磁性体について説明する。

この磁性体としては(シランカップリング剤処理前の状態で)、鉄元素を基準として、ケイ素元素を0.05~1.5%含有する磁性体を用いる。

このケイ素元素含有率が0.05%未満では、シランカップリング剤による処理効果が不充分となり、一方、この含有率が1.5%を超えて、シランカップリング剤による処理において、それ以上の効果が認めない。

本発明に使用する磁性体としては、強磁性の元素、これらを含む合金ないし化合物の粉末であって、その中に一定量のケイ素元素を含有しているものが好ましく用いられる。例えば、マグネタイト、ヤーティ化鉄、フェライトなどの鉄、コバルト、ニッケル、マンガンなどの合金や化合物、そ

の他の強性結合など複数より強性結合として知られているものである。その四辺過剰で、ケイ素元素を含むさせたものが好んで用いられる。なかでも、四辺過剰で、ケイ素又ケイ素の形でケイ素化合物を含むさせることにより、ケイ素元素を含むさせた四辺過剰が、特に好んで用いられる。

本発明において四辺過剰中のケイ素元素の含有量は、次のような方法により求めることができる。

すなはち、例えば、50mlのピーカーに約3mlの酸イオン水を入れ、45~50℃になるようにウォーターバスで加温する。一方、約400mlの酸イオン水でスクリーとした強性体（例えば強性過化物）約28gを、約328mlの酸イオン水で水洗しながら、酸イオン水とともに上記50mlピーカー中に加える。

次に、過剰を約50℃、搅拌スピードを約200rpmに保ちながら、約過剰過剰1272mlを加え、強性体の溶解を開始する。この通り、強性

体濃度は約5g/l、過剰水溶液は約3mlととなっている。強性体が、すべて溶解して透明になるとまで搅拌した後、0.1メロメンブランフィルターで過剰し、ろ液を採取する。このろ液中の酸元素及びケイ素元素の量を、プラズマ発光分光法（ICP）によって定量する。

ケイ素元素の含有量は、このプラズマ発光分光法による定量値にに基づいて次式により計算される。

ケイ素元素の含有量（%）

$$= \frac{\text{ケイ素元素濃度 (mg/l)}}{\text{酸素元素濃度 (mg/l)}} \times 100$$

このような強性分子としては、過剰（SE日立による一次強化）が0.08~5.00（より好んでは0.1~1.0μl）である強性分子が好んで用いられる。小強化（例えば平均強化0.0μl以下の）トナーを生成する場合には、強化0.0μl以下の強性分子を使用することが好んでよい。

この強性分子の含有量は、（未発明強性体に換

換して）、卓上体強化物（強性分子を含む）100ml中に、10~60μl（又には20~50μl）であることが好んでよい。

また、本発明に用いる（未発明）強性体（例えば過化物）のBET比表面積は、0.5~20μ²/gが良く、特に、2~20μ²/gであることが好んでよい。

本発明に用いるケイ素元素含有強性体の好んでよい回転する強性過化物の四辺方法について、以下にやや詳しく説明する。

すなはち、ローラー強化槽中のF₀²/F₀³³の比が30~100（より好んでは40~60）に回転されたローラー強化槽に、ケイ素化合物を添加し、ついで卓上以上のアルカリで中和して水のローラー槽を移し、この水のローラー槽を強化せることにより、ケイ素元素を含むする強性過化物が回転される。

この場合、生成した強性過化物分子が、ケイ素元素を分子の表面ないし中心部に有し、強度分布が均一で且つ分散性が優れている分子である。

が本発明からにより知見されている。

更に、過剰電子回収強化槽による回転によれば、ケイ素成分を含むした強性過化物分子が、主に八面体強化分子から構成され、四面体分子を殆ど含まない（即ち本発明からにより知見されている）。

四面体-強化の第一強化槽を、卓上以上のアルカリ水溶液で中和して得た本強化ローラー槽を含む本槽を、80℃以上、好んでは、75~85℃の過度強化槽で過度強化をし、強性過化物を回転する方法に於て、31/F₀のローラー比で0.05~1.5強度となるようにケイ素化合物を強化反応又は強化反応初期に添加する（又により、強度分布の優れた、分散性の強化された強性過化物が生成される。生成した強性過化物は、次いで強度を除去し、100~150℃で乾燥することにより、分子強度の均一な分子として得られる）。

生成する強性過化物分子の大きさは、第一強化槽中のF₀²/F₀³³の比によって、容易に制御可能である。

アルカリを用いて反応させて水酸化第一鉄を生成させ、生成した水酸化第一鉄を酸化して磁性酸化鉄を製造する場合、生成した水酸化第一鉄スラリー濃度は、約9.0以上であることが好ましい。この理由は、水酸化第一鉄でない場合、酸化第一鉄に比べて生成した水酸化第一鉄スラリー濃度は、約9.0以上であることが好ましい。

磁性酸化鉄粒子が、八面体形状以外の形状の粒子を多量含む傾向があり、好ましくないからである。一方、アルカリを過剰に加えた場合には、粒度分布が広くなる傾向がある。したがって、粒度分布をシャープに維持し、八面体形状粒子を多量形成するためには、水酸化第一鉄スラリーの濃度9.0以上（より好ましくは10以上）であり、且つ使用するアルカリは、第一鉄塩1当量あたり1.10当量以下（より好ましくは1.05当量以下）となるように反応を調整することが好ましい。

追加するケイ酸化合物の量は、第一鉄塩中の鉄元素に対し（Si/Pの比として）、0.05重量%未満では望ましい粒子特性の改善効果が弱

い。

尚、上記過剰に用いるケイ酸化合物としては、市販のケイ酸ソーダ等のケイ酸塩類、ケイ酸塩類の加水分解等で生じるソル状ケイ酸等のケイ酸が例示される。本発明に適応するものに限られ、硫酸アルミニウム、アルミナ等のその他過剰剤を加えても良い。

第一鉄塩としては、一般的に、硫酸チタン製造に副生する硫酸鉄、鋼板の表面洗浄に伴って副生する硫酸鉄の利用が可能であり、更に塩化鉄等の利用も可能である。

水溶液法による磁性酸化鉄の製造方法においては、一般に、反応時の粘度の上昇を防ぐ点、及び、硫酸鉄等の第一鉄塩の溶解度から鉄濃度0.5～2.001/kgが好ましく用いられる。一般に、硫酸鉄の濃度が低いほど製品の粒度が細くなる傾向がある。又、反応に関しては、空気量が多い程、そして反応温度が低いほど微粒化し易い傾向がある。

次に、上述したケイ素含有磁性体を、カップリング剤で処理する方法について述べる。

本発明に用いる表面処理磁性体は、以下のような方法により得ることが好ましいが、下記の方法に限定されるものではない。

#### （第1法）

トルエン、キシレン、ベンゼン等の溶剤中で磁性体を処理し、処理した磁性体を単量体組成物中に加える方法

(i) これらの溶剤中に磁性体を分散してスラリー状とし、分散後のスラリーにカップリング剤を加え、加温してカップリング剤処理をする。

処理終了後、溶剤を離別、又は離別なしに蒸発されて除去することにより処理磁性体を得る。

(ii) カップリング剤を先に溶剤に溶解せしめ、後にこの溶液に磁性体を添加・分散し加温処理して処理磁性体を得る。

これらの(i)～(ii)の方法における反応温度は、50～100℃であることが好ましく、反応時間は3～120分程度であることが好まし

い。

#### （第2法）

混合性单量体中で磁性体を処理する方法

(i) カップリング剤を加えた混合性单量体中に磁性体を加えてスラリー状とし、攪拌下に加温し、カップリング剤処理をする。

(ii) 磁性体を混合性单量体中に分散したスラリーにカップリング剤を添加し、加温下に処理をする。

上記(i)～(ii)の方法においては、反応温度は50～60℃であることが好ましく、反応時間は5～60分程度であることが好ましい。

上述した第1法と第2法との方法において、コスト的な点、および処理後の磁性体の収量が容易な点からは、「第2法」の方法がより好ましい。

本発明においては、上記のように処理した磁性体の混合性单量体系中の分散が良好であり、また、処理剤自体の親油性が強いという特性から、

歯冠樹脂体の歯冠界面への移行が少なく、歯内内で均一に分散した早発体歯成物粒子が切られ、更には、歯冠体合歯が充質的に均一で、歯内充質特性の良好な歯冠トナーが切られるものと假定される。

本発明においては、上述したようにタップリングにて均一に分散した歯冠樹脂体の歯冠性の固形は、イオン交換水に対する粘附性として、浴温(20~25°C)で、70~150°浴温(又には80~150°浴温)であることが好立しい。

本発明において、歯冠樹脂体の粘附性は、以下の方法により測定される。

すなわら、歯道の方法により切られた歯冠樹脂体を含むスクリューを、ガラス板上に均一に散布し、その粘附性、又は真空密着することにより、初期又は早発体を確認せしむる。このようにして切られた歯冠樹脂体からなる歯口に、イオン交換水滴を、本浴温が約1~200になるようにして落とし、浴温(20~25°C)で上記歯口とイオン交換水との粘附性を国際科学研究所検査課、粘附性が、5~80分が好立しい。

歯冠工冠時の歯道は、早発体歯成物が浴温1~100万cps(ヤンタサイズ)、好立しくは10~10万cpsになる浴温に曝露すると、早発体歯成物粒子の粒径を1~20μmにすることがで、且つ的には且つ平均粒径1~20μmの混合用トナーを回収し得る。歯状分散固体としては歯冠水立たばこを主成分とする本発明体を採用するため、分散口の歯道は、20~80°C(又には40~70°C)に回復されていることが好立しい。

分散口においては、早発体歯成物100且つはに対して、歯状分散固体が200~1000且つは存在することが好立しく、歯粉又分散定めは、且つ歯冠体歯成物の歯道を歯道にして、1~20且つ(又には1~10且つ)に回復されることが好立しい。

次に、回収した歯冠樹脂体とともに早発体歯成物を形成する各成分について説明する。

計を用いて測定する。

以上において本発明の早発体歯成物中に含存させる樹脂体について説明したが、本発明においては、品質に応じて(本発明の目的に反しない範囲で)、他の着色剤(例えば松葉公知の染料等をいい、本発明樹脂体をも包含する口口で用いる)を早発体歯成物中に含存させてよい。この「他の着色剤」の早発体歯成物中の含有量は、本発明に用いる歯冠樹脂体(本発明樹脂体に相当して)100gに対して、10g以下(又には5g以下)であることが好立しい。

本発明において、上述したような歯冠樹脂体を含むする早発体歯成物を本性分散固体中で過渡するに当しては、例えば歯冠回復するターピンとステーターをもつねモミキサー、ネモクナイサー等により過渡せしめる。一般に、早発体歯成物粒子が30μm以下の大きさを有する時に良好過渡、時間も短くなることが好立しい。回転数は、ターピンの周速が10~300/secとなるように用いることが好立しく、過渡時間は特に規定はない

本発明で使用される混合性早発体は、CH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>基を有するモノマーであり、以下のモノマーがあげられる。すなわら、ステレン、ローメタルステレン、ローメタルステレン、ローメタルステレン、ローメトキシステレン、ローフュニルステレン、ロークロルステレン、3,4-ジクロルステレン、ローエチルステレン、3,4-ジメチルステレン、ローカーブタルステレン、ローカーブタルステレン、ローカーヘキシルステレン、ローカーオクチルステレン、ローノーノニルステレン、ローローデシルステレン、ローロードデシルステレン、2-メチルステレンおよびその誘導体:エチレン、プロピレン、ブタレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類;塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類;硝酸ビニル、プロピオニルビニル、ベンゾエチルビニルなどのビニルエステル類;メタクリル酸メタル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸カーボン酸メタル等。

ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ローオクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどのローメチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ヒープチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ローオクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸3-クロルエチル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステル類；マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソブロベニルケトンなどのビニルケトン類；N-ビニルビロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物；ビニ

ルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導などがある。これらのモノマーは、単独ないし混合して使用しうる。中でも、ステレン又はステレン誘導体を単独で、または他のモノマーと混合して重合性单量体として使用することが、トナーの成膜特性を含び耐久性の点で好ましい。

单量体組成物には、熱圧ローラ定着における定着性および耐オフセットを改善するため、バラフィンワックスの如きワックス類、低分子量ポリエチレン及び低分子量ポリプロピレンの如き低分子量ポリオレフィン等の難型性を有する低軟化点化合物（軟化点が好ましくは60～120℃）を加えることが好ましい。この場合、この低軟化点化合物の添加量は、重合性单量体100重量部に対して1～300重量部が好ましい。

低軟化点化合物としては、バラフィン、ワックス、低分子量ポリオレフィン、芳香族基を有する異性ワックス、脂環基を有する環化水素化合物、

天然ワックス、炭素数12以上の長鎖炭化水素類( $C_{12}$ 、 $C_{13}$ 又は $C_{14}$ 以上)の脂肪族炭化水素類を有する長鎖カルボン酸、そのエステル等を例示し得る。異なる低軟化点化合物を混合して用いても良い。

この低軟化点化合物としては、具体的には、バラフィンワックス（日本石油製）、バラフィンワックス（日本精錬製）、マイクロワックス（日本石油製）、マイクロクリスチルワックス（日本精錬製）、硬質バラフィンワックス（日本精錬製）、PE-130（ヘキスト製）、三井ハイワックス110P（三井石油化学製）、三井ハイワックス220P（三井石油化学製）、三井ハイワックス660P（三井石油化学製）、三井ハイワックス210P（三井石油化学製）、三井ハイワックス320P（三井石油化学製）、三井ハイワックス410P（三井石油化学製）、三井ハイワックス420P（三井石油化学製）、異性ワックスJC-1141（三井石油化学製）、異性ワックスJC-2130（三井石油化学製）、異性ワ

クスJC-4020（三井石油化学製）、異性ワックスJC-1142（三井石油化学製）、変性ワックスJC-5020（三井石油化学製）；蜜ロク、カルナバワックス、モンタンワックス等を挙げることができる。

单量体組成物中には、架橋重合体を生成させるために、次のような架橋剤を存在させて重合してよい。特に、单量体組成物中に後述するような（極性）重合体、共重合体又は環化ゴムを添加しない場合には、特に、このような架橋剤を添加した方が好ましい。

この架橋剤としては、クビニルベンゼン、クビニルナフタレン、ポリエチレングリコールクメタクリレート、クエチレングリコールクアクリレート、トリエチレングリコールクアクリレート、1,3-ブチレングリコールクメタクリレート、1,6-ヘキサングリコールクメタクリレート、ネオペンチルグリコールクメタクリレート、クロロビレングリコールクメタクリレート、ポリプロビレングリコールクメタクリレート、2,2'-ビ

ス（4-メタクリロキシクエトキシフェニル）プロパン、3,3'-ビス（4-アクリロキシクエトキシフェニル）プロパン、トリメタロールプロパントリメタクリレート、トリメタロールプロパントリアクリレート、タトタメタロールメタンタトアクリレート、タブロムカカベンタルグリコールウカタクリレート、タルタルウカリルなど、一日の勾留間を独立（各日に出店して2回以上開会させて）用いることがでらる。

これら印綱角は、位月量が多過ぎるとトナーが飛んで印面ににくくなり熱定着性、又は熱圧定着性が劣ることとなる。また位月量が少な過ぎると、トナーとして必要な耐ブロッキング性、耐久性などの性質が足くなり、扇ロール定着において、トナーの一部が扇に粘着して回転しないモーターフロント面に付着し、次のほどに脱着するというオフセット現象を防ぐことがやりにくくなる。故に、これらの印綱角の位月量は、既存条件を考慮に対しても、0.001~1.5位月量（より好適しくは0.1~1.0位月量）で位月するのが良い。

この充填率を0.8~2.0質量%の範囲でトナー中に配合してもよい。さらにもトナー粒子相互の衝突を防止して成形性を向上するために、タフロン等粉立たせステアリンの添加のよう成形性向上を配合してもよい。

本発明者らの知見によれば、本発明の反応開始剤を併用した場合、生成される反応トナーは活性が低下し、高活性時ににおける反応活性および反応プロセッキング性が劣化してしまうので、反応活性に優れた反応トナーを回収するためには、実質的に亦本発明の反応開始剤を併用することが好ましい。

本発明に記載された口合開始時は、実質的に前  
述の様である事が上述の如く併立しい。本発明に  
おける実質的に前述の口合開始時は、口済  
にて本100日に対して10以下の初期症を有す  
るものであり、併立しくは本100日に対して0  
・90以下、特に併立しくは本100日に対して0  
・30以下の低初期症を有するものである。口  
合開始時は本100日に対して1日を越える初期

半晶體鉱物は上述した鉱形磁性体の他に、必ずに応じて他の有色鉱を含むしてもよい。この有色鉱としては、従来より知られている鈷鉱、カーボンブリッカ、カーボンブリッカの自鉱を鉱物で鉱化しているグラフト化カーボンブリッカの紅色鉱物が（必ずに応じて3種以上混合して）使用可能である。このような有色鉱は、混合後半晶體を基質にして0.1~3.0%鉱分を含む。

トナー中には、必要に応じて右記の印刷、複数性放豆印を印加（内印）しても良いが、放豆印を印加（内印）しても良いが、内印する場合は、通常、右記の印刷等を卓上複数放豆印中に印加すればよい。右記の印刷および複数性放豆印は、トナー粒子と融合（分離）して用いても良い。

専用例印材としてはカルボニル基又は合成芳香を有する有機化合物の亜鉛触媒、合金属触媒、ニグロシンなどが、粒状性酸豆印材たは酸豆相溶体（酸豆体）白田のクリーニング助剤としてはコロイドケルシリカ、白田酸豆印材などが、又、専用の目的で専用タランクル、専用酸シリカ

底を有する場合には、底合物了粒に底合トナー粒子底面に堆积する底合開始剤の分離生成物が、底合トナーの附着性を低下させるので好ましくない。また、本発明で使用する底合開始剤は底合性導電体に可溶であり、通常使用する底合剤（導電体100重量部に対して底合開始剤1～10重量部）では良好に底合性導電体に初期する初期活性を有することが好ましい。

このような组合開始剤としては、2, 3'-アソビス-(3, 4-クメタルパレロニトリル)、2, 3'-アソビスイソブタロニトリル、1, 1'-アソビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 3'-アソビス-4-メトキシ-2, 4-クメタルパレロニトリル、その他のアソビスイソブタロニトリル(AIBN)の如きアソビスまたはクアソビス開始剤: ベンゾイルバーカクサイド、クメタルエテルケトンバーカクサイド、イソブロビルバーカクシカーナホート、クエメンハイドロバーカクサイド、3, 4-ククロリルベンゾイルバーカクサイド、9クロイルバーカクサイド。

ドの細き過酸化物共合開始剤が挙げられる。

また、混合体の分子量および分子量分布を均一化する目的で、立たは反応時間や回数する目的で、二相混合たはそれ以上の混合開始剤を混合して使用することも好ましい。

混合開始剤の使用量は、混合性早発性100重量%に対して0.1~3.0重量%、好むしくは1~10重量%である。この使用量が0.1重量%未満では、早発性過酸化物分子へ均等に充分な量の混合開始剤を分散させたは付与することが困難であり、一方、3.0重量%を越えると、混合生成物の分子量が過くなり過ぎるとともに、混合反応が不均一に発生する傾向が高まる。

このような混合開始剤は、早発性過酸化物を過量した後に、早発性過酸化物分子を均等に分散させることも可能であるが、早発性過酸化物分子を均等に混合開始剤を分散せしめ付与する点からは、過酸化物の早発性過酸化物中に分散させておくことが好ましい。

通常混合反応は、通常混合反応80℃以上で行

なわれ、混合開始剤の分散速度を考慮して上記温度が設定される。設定混合温度が高すぎると、混合開始剤が急速に分散されてしまうので好ましくない。

本発明においては、例えば、導入された早発性過酸化物分子が所定速度を有していることを考慮した後に、過酸化物分子を混合する混合温度（例えば55~70℃）を回復して混合反応を進める。

又、早発性過酸化物に、助起剤として、混合する混合性早発性過酸化物分子を有する過酸化物、過酸化物共合体立たは過化ゴムを助起して混合性早発性過酸化物を混合すると、好ましい混合トナーを得ることができる。

上記過酸化物、過酸化物共合体立たは過化ゴムは、混合性早発性100重量%に対して0.8~8.0重量%、好むしくは1~4.0重量%を助起することが好ましい。この助起量が0.8重量%未満では、充分な回復タッセル効率をとることが困難く、一方、8.0重量%を越えると、混合性早発性過酸化物の量が不足して、混合トナーとしての効能が低

下する傾向が強くなる。

過酸化物、過酸化物共合体立たは過化ゴムを加入了混合性早発性過酸化物は、過酸化物立たと過酸化物の過酸化物分子を分散せしめたは過酸化物の分子中に混合させ、混合させることが好ましい。即ち、混合性早発性過酸化物中に分散されるカチオン性又はアニオン性混合物、カチオン性又はアニオン性過酸化物立たはアニオン性過化ゴムは、本性過酸化物中に分散している過酸化物のアニオン性又はカチオン性の過酸化物分子を助起して引ひ合い、分子間を過酸化物分子が冠うことにより、分子間の結合を強め、安定化せしめる。これに加え、助起した過酸化物、過酸化物共合体立たは過化ゴムがトナーとなる分子立たに存在する点、一般的の過酸化物の分子構造となり、得られた分子は球状的なカブセル構造を有する点になる。そして、分子立たに存在した比較的高分子量の過酸化物、過酸化物共合体立たは過化ゴムは、トナー分子にプロテキシング性、吸湿性、耐溶剤性、耐油性等の優れた性

質を付与する。

本発明に使用し得る過酸化物（以下においては、過酸化物共合体及び過化ゴムを包含する混合で用いる）及び助起剤を有する過酸化物の一例を以下に例示する。即ち、過酸化物はO.P.Cで固定した重量平均分子量が8,000~800,000のものが、混合性早発性に良好に助起し、且つ耐久性も有するので好ましく使用される。

(1) カチオン性混合物としては、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート等混合性早発性過酸化物の混合物、ステレンと混合性早発性過酸化物との共混合物もしくはステレン、不飽和カルボン酸エステル等と混合性早発性過酸化物との共混合物がある。

(2) アニオン性混合物としてはアクリロニトリル等のニトリル混合性早発性、過化ビニル等のカーボン系混合性早発性、アクリル酸等の不飽和カルボン酸、不飽和二級脂肪、不飽和二級脂肪の過酸化物の混合物もしくは共混合物、立たはステレンとこれらの混合性早発性との共混合物がある。立た、過化ゴム

6) アニオニ性凸合体として使用される。

6) 分子量安定剤としては、本性凸合体の如きの状態で分子量の分子量を分子量安定化する能力を有し、本に固形の分子量分子が好んでよく用いられる。本性凸合体への分子量の如きは、本を西日本として、0.1~8.0日目付（より好んで1~2.0日目付）であることが好んである。

(III) アニオニ性分子量としては、アユロカルB 200、0300（日本エロカル社製）、ニブシールE-230A（日本シリカ社）、ファインシールT-33（鈴山セメント）のコロイダルシリカがある。

(IV) カテオニ性分子量としては鉱化アルミニウム、鉱化マグネシウム、カップリング剤などによるアミノアルキル化合物コロイダルシリカの分子性正電性シリカ分子量がある。

7) 本発明のトナーの固形方法においては、分子量分子量安定剤を用いることが好んであるが、必ずしも本性凸合体とともに用いる必要はなく、また、本性凸合体と本性凸合体中で選択性を有する

ベンタデシル四ナトリウム、オクタル四ナトリウム、アリル-アルキル-オリエーテルスルホン酸ナトリウム、カレイン酸ナトリウム、タクリン酸ナトリウム、カブリン酸ナトリウム、カブリル酸ナトリウム、カブロニ酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、カレイン酸カルシウム、3,3-クスルホンクルニルモノ-4,4-クアゾーピス-アミノ-8-ナフトール-8-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-クメチルアニリン、3,3,3,8-テトラタタタール-トリフルニルタタン-4,4-クアゾーピス-8-ナフトール-クスルホン酸ナトリウム、その他のローラーが好んで用いられる。しかしながら、分子性の分子量安定剤たる本性凸合体を用いた場合には、分子量トナーの分子量が低下する傾向があることに留意する必要がある。

分子量分子量中の本性凸合体たる本性凸合体の分子性のイオン化を高めるために、本の如きの分子量分子量を本性凸合体へ添加することも好んである。特に、本の如きの分子量分子量を本性

6) 分子量安定剤を用いる場合に好んで用いられる。

また、過度な安定化剤、例えばメチルアルコール、セタタン、メタルセルロース、メタルハイドロプロピルセルロース、エタルセルロース、カルボキシメタルセルロースのナトリウム塩、ガリアクリル酸およびそれらの塩、デンプン、ガムアルギン酸塩、ゼイン、カゼイン、リン酸三カルシウム、タルク、凹凸パリウム、ベントナイト、本鉱化アルミニウム、本鉱化マグネシウム、本鉱化タタン、本鉱化トリウム等のいずれか1種または組合せを、本発明トナーの固形方法に用形を好んで用い粗度に、本性凸合体中に含有させたものを用いしても良い。

又、分子量分子量安定剤の均一な分子量のために、昇温活性剤を本発明の固形方法に用形を好んで用い粗度に用いてもよい。これは上分子量安定剤の所用の作用を促進するためのものであり、その具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テトラデシル四ナトリウム、

塩体中に添加することは、アニオニ性凸合体、アニオニ性共合体たる本性凸合体の分子をより高める上で、有利である。

反応終了後、通常の方法で粉砕することにより粗度トナー粒子が得られる。例えば、生成した粗度粒子を粉砕、6) 分子量安定剤の除去を行った後、ろ過、脱水、脱心分離等の如きの適当な方法により回収し、乾燥することにより、固形トナーが得られる。

以上においては、粉砕した本性凸合体を固形によりトナーに用いているが、この本性凸合体は、上記固形トナー以外にも、粉砕トナー、マイクロカプセル法によるトナー等の既存のトナーを用いる際にも好んで用いられる。

#### 発明の効果

上述したように本発明によれば、特定のケイ素元素分子量を有する粗度体であって、且つシランカップリング剤分子量してなる粗度体を含有する粗度四塗料を、複数組合してなる四塗トナーが提供される。

本発明の特徴トドケーは、  
の高い分散性に基づき、均一な導電性を示  
し、回復速度が高く安定した回復を与えること  
ができる。

以下、本発明 製造例、実験例に基づいて更に  
具体的に説明するが、これらの実験例は本発明を  
なんら限定するものではない。

### 実験例

ケイ素元素を有する磁性酸化鉄粉の製造例を以  
下に示す。

#### (製造例1)

硫酸第一鉄 53.1g を 50mL の水に溶解し、高圧  
で加熱して 40℃ 以上の液温を維持しながら、鉄  
濃度 2.4モル/ℓ の溶液を作製し、空気を吹き  
込みながら、溶液中の  $F_2$  (II) /  $F_2$  (III) の  
比を 50 に調整した。  $SiO_2$  品位 28% のケイ  
酸ソーダ 56.0g (  $SiO_2$  結算値 156.8  
g) を 13mL の水に溶解し、溶解して調整をし  
た後、前記硫酸第一鉄溶液に添加し、ケイ酸成分  
含有の硫酸第一鉄溶液とした。

製造例1で、  $F_2$  (II) /  $F_2$  (III) の比、ケ  
イ酸ソーダの添加量、中和時の残留苛性ソーダ濃  
度をそれぞれ後記第1表のように代えた以外は、  
製造例1と同様にして、製造例2～4の磁性酸化  
鉄を得た。第1表に示すような BET 比表面積を  
有する磁性酸化鉄が得られた。

#### (比較製造例1)

製造例4において、ケイ酸ソーダ水溶液を添加  
しない以外は、製造例4と同様にして、磁性酸化  
鉄を得た。得られた磁性酸化鉄中のケイ素元素の  
存在率は鉄元素を基準として 0.02 重量% であ  
った。

を用い、この溶液を上記で得たケイ酸成分含有の  
硫酸第一鉄溶液に、機械的に搅拌しながら、  
に添加して中和を行ない、水酸化第一鉄スラリー  
溶液中の残留苛性ソーダが 2.8 / ℓ となるよう調  
整した。液温 8.5℃ を維持しながら、この水酸化  
第一鉄スラリーを溶液に加え、溶液に 1 分の量の空気を吹  
き込み、5 回 30 分で反応を終了させた。

次に、このスラリーを通過後、乾燥して、  
ケイ素元素を有する磁性酸化鉄を得た。得られた  
磁性酸化鉄中のケイ素元素の存在率を前述したブ  
ラズマ発光分光法により測定したところ、ケイ素  
元素の存在率は、鉄元素を基準として 0.72 重  
量% であった。

上記で得られた磁性粒子の BET 比表面積は 8  
.4  $m^2/g$  であった。また、この磁性粒子は、  
透過型電子顕微鏡による観察測定から、平均粒径  
0.25  $\mu m$  で、ほとんど球形粒子を含まない八  
面体形状の粒子であった。

#### (製造例2～4)

第1表

	製造条件		物性
	$F_2$ (II) / $F_2$ (III)	ケイ酸ソーダの 添加量 ( $Si/F_2$ 0.96 に 換算して)	
製造例1	50	0.5	BET 比表面積 ( $m^2/g$ ) 8.4
製造例2	60	0.4	同上
製造例3	80	0.3	同上
製造例4	100	0.2	同上
比較 製造例1	100	0	同上

・溶液中の鉄元素がすべて  $F_2$  (II) の形をとっていると仮定して計算  
した値。

#### <処理磁性体-1>

ステレンモノマー	100 部
製造例-1 の磁性体	100 部
メチルトリエトキシシラン	1 部
上記各成分を 70℃ に加熱しつつ、超 音波分散器 (10 kHz, 2000 W) にて 30 分間攪 拌分散	

押し、その後70℃で30分加熱して、本発明に用いる「海冠凹性体-1」のスタリーを得た。

上記により得た海冠凹性体スタリーをガラス板上に1~2mmの凹凸となるように塗布し、風乾して海冠凹性体からなる凹凸を得た。

20~25℃で、この凹凸にイオン交換水を、本発明の凹凸が2mmとなるように均下した後、18

分後の初期角を日本科学機械会社、初期角時により回復したところ、130°であった。

ステレンモノマー	150
ルーブタルアクリレートモノマー	150
乳化ゴム	80
(アルベックスCK-490、ヘキスト社)	
ポリオレイン酸	20
(東京均凹性体凹凸体、カリエント化学工業 社)	
バタフィンワックス185°F	80
(日本昭和ラテックス)	
上記で得た海冠凹性体-1 (スタリー状)	140g

クム初回で塗布してアミノ酸性シリカを初期除去し、又に、本液、液体、液化して、凹性トナーを得た。

このようにして得た凹性トナー凹凸を対応電子回路(SEM)で観察したところ、凹トナー表面に凹性体は認められなかった。

また、この凹性トナーの体積平均径は7.5μm(100μmのアバチャーラーを使用してコールタカウンターで測定)であった。この凹性トナーを凹凸分凹板を用いて、体積平均径が、それぞれ11μm、4.5μmとなるように分離した後、それぞれの直径のトナー中の凹性体含有量を、筒天秤(300℃に加熱した)で測定したところ、いずれも、37.3±1%の範囲内であった。

同様により得た凹性トナー(分凹口のもの)トナー100gと、酸性シリカ(タラノックス-500、タルコ社)0.6gとを混合して凹凸面とした。

この凹凸面を用い、チャノン凹凸写真機NPT-550で回出し(凹凸形成テスト)を行ったとこ

上記双方の成分を70℃に加熱し、TKホモターキー(昭和電化工業)で7000rpmで15分回転した。

この混合液の粘度を60℃にした後、この混合液に、2.3%アソビス-(2,4-クメタルバレニトリル)5gを添加して攪拌し、凹性体粗成形を回転した。

アミノ酸性シリカ(日本エロカール社)エロカール0200の100gとを、アミノプロピルトリエトキシシラン5gとで海冠したものの80gと、0.1N硫酸3.5gと、イオン交換水800gとを含む60℃に加熱された本性体中に、上記で得た凹性体粗成形をTKホモターキー回転下に投入し、投入量10,000rpmで15分回転して、凹性体粗成形を過濾した。更に過濾液をパドル刃回転にて、60℃で10回回転し、凹性体粗成形の混合を充満させた。

得られた混合体粒子を含む本性体を20℃に冷却した後、混合体粒子を別別し、水酸化ナトリ

ウム初回で塗布してアミノ酸性シリカを初期除去し、又に、本液、液体、液化して、凹性トナーを得た。

### 実施例3

#### <海冠凹性体-2>

ステレンモノマー	100g
凹凸板-2の凹性体	100g
ビニルトリメトキシシラン	1g

上記双方の各成分を均一「海冠凹性体-1」の海冠と同様にして処理して、「海冠凹性体-2」を得た。この海冠凹性体-2を用い、同様にしてイオン交換水に対する粗成形を測定したところ、131°であった。

実施例1の「海冠凹性体-1」に代えて、上記で得た「海冠凹性体-2」を用いた者は、実施例1と同様にして凹性体粗成形を回転し、過濾し、回転した後、同様に回転、洗浄、液体、液化を行ない凹性トナーを得た。

更に、上記トナーを用い、実施例1と同様にし

て現像剤を得、N P - 7530で固出しを行ったところ、画質、濃度ともに良好な画像が得られた。

#### 実施例3

##### ＜処理磁性体-3＞

トルエン	100部	重量平均分子量Mw = 40,000)
製造例-3の磁性体	100部	バラフィンワックス155°F 8部
ビニルトリメトキシシラン	1部	(日本精ろう社製)
上記处方の成分を、前記処理磁性体-1と同様にして加熱、超音波分散、D型処理を行った。		処理磁性体-3 70部
その後、トルエンを真空乾燥機で取り除き、「処理磁性体-3」を得た。		(トルエン除去後)
この「処理磁性体-3」を用い、前記と同様にして接触角を測定したところ、129°であった。		上記处方の成分を70℃に加熱し、TKモモキサー(精良機化工業製)で7000 rpmで15分間攪拌した。
ステレンモノマー	85部	この混合液の液温を60℃にした後、この混合液に2,2'-アソビス-(2,4-クメチルパレオニトリル)5gを添加し、单量体組成物を調製した。
ローブチルアクリレート	15部	日本エロクール社製エロクールM200を5重量部と、イオン交換水600重量部とを含む60℃に加熱された水性液体中に、上記单量体組成物をTKモモキサー攪拌下に投入し、投入後10,000 rpmで15分間分散し、单量体組成物を造粒した。以下実施例1と同様にして、この单量体組成物を重合して磁性トナーを得た。
ステレン-クメチルアミノエチル		得られたトナー100重量部に、アミノ変性シリコーンオイルで処理された正荷電性環水性コロイダルシリカ0.6重量部を加え、混合して現像剤とした。
メタクリレート共重合体	10部	得られたトナー100重量部に、アミノ変性シリコーンオイルで処理された正荷電性環水性コロイダルシリカ0.6重量部を加え、混合して現像剤とした。
(共重合比90:10、Mw = 40,000)		バラフィンワックス155°F 8部

リコーンオイルで処理された正荷電性環水性コロイダルシリカ0.6重量部を加え、混合して現像剤とした。

この現像剤を用い、キャノン製複写機N P - 3525で固出しを行ったところ、画質、濃度ともに良好な画像が得られた。

#### 実施例4

##### ＜処理磁性体-4＞

ステレン	100部	重量平均分子量Mw = 40,000)
製造例-4の磁性体	100部	バラフィンワックス155°F 8部
ステアリルトリメトキシシラン	1部	(日本精ろう社製)
上記处方の成分を「処理磁性体-1」の処理と同様に処理して、「処理磁性体-4」を得た。		処理磁性体-4 140部
この「処理磁性体-4」のイオン交換水に対する接触角は、142°であった。		(スラリー状)
ステレンモノマー	15部	上記处方の成分を実施例3と同様に処理してトナーを得た。
ローブチルアクリレートモノマー	15部	このトナーを用い、実施例3と同様にして固出しを行ったところ、画質、濃度ともに良好な画像が得られた。
ステレン-クメチルアミノエチル	10部	比較例
メタクリレート		ステレンモノマー 100部
(共重合比90:10、Mw = 40,000)		比較製造例-1の磁性体 100部
		メチルトリエトキシシラン 1部
		上記处方の成分を「処理磁性体-1」と同様に処理して処理磁性体を得た。この処理磁性体のイオン交換水に対する接触角は50°であった。
		上記処理磁性体を用いた場合は、以下実施例4と同様にして磁性トナーを得た。
		この磁性トナー表面をSEMで観察したところ、表面に磁性体が見られた。この磁性トナーの

体積平均径は 11.0 μm で、ブロードな粒度分布であった。この磁性トナーを風力分級機を用いて、体積平均径 11 μm、および 7.3 μm に分級し、熱天秤でこのように分級されたトナーの磁性体含有量を測定したところ、体積平均径 11 μm のトナーにおいては 3.9% であり、一方、体積平均径 7.3 μm のトナーにおいては、3.4% であった。

上記磁性トナー（分級前）を用いた他は、実施例 4 と同様にして選出しを行ったところ、選れた四値であって、精度も高いものしか得られなかつた。

出版人代理人 植木 宗一  